

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 juillet 2004 (15.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/058856 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08G 73/02, C02F 1/62

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/050203

(22) Date de dépôt international :
23 décembre 2003 (23.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 16630 24 décembre 2002 (24.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : GEMAC
[FR/FR]; 12, rue Condorcet, F-33150 Cenon (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GEFFARD,
Philippe [FR/FR]; 36 route de Cadillac, F-33550 LAN-
GOIRAN (FR). GEFFARD, Michel [FR/FR]; 200 avenue
de Thouars, F-33400 TALENCE (FR).

(74) Mandataire : POUCHUCQ, Bernard; AQUINOV, 12
rue Condorcet, F-33150 CENON (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour les désigna-
tions suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A MOLECULE VECTOR APPLICABLE IN THE FIELD OF WATER
TREATMENT AND VECTOR THUS OBTAINED

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN VECTEUR DE MOLECULES APPLICABLE DANS LE DOMAINE DU
TRAITEMENT DE L'EAU ET VECTEUR OBTENU

(57) Abstract: The aim of the invention is a method for the production of a molecule vector, applicable in the field of water treatment, which can trap heavy ions, characterized in that it comprises the following steps: ornithine, $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, is diluted in water; the pH is adjusted to a value of 6.5 7.5; glutaraldehyde, $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COH}$ is adjusted; polycondensation reaction and formation of imines; the poly(ornithine-G) thus obtained is recovered. The invention also relates to the vector thus obtained and the use thereof as an ion scavenger.

(57) Abrégé : L'objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau, capable de piéger les ions lourds, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes - diluer de l'ornithine, $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, dans l'eau, - ajuster le pH à une valeur comprise entre 6,5 et 7,5. - ajouter du glutaraldéhyde, $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COH}$, et - attendre la réaction de polycondensation et la formation d' imines, et - récupérer la poly(ornithine-G) obtenue. L'invention couvre aussi le vecteur obtenu et l'utilisation en tant que capteurs d'ions lourds.

WO 2004/058856 A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UN VECTEUR DE MOLECULES APPLICABLE DANS LE DOMAINE DU TRAITEMENT DE L'EAU ET VECTEUR OBTENU

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau, capable de piéger les ions lourds.

L'invention couvre aussi le vecteur issu de ce procédé.

- 5 On sait que la pollution de l'eau est un problème important qui résulte des rejets domestiques comme des rejets industriels qui restent néanmoins la source la plus importante de dégradation.

Ainsi les industries métallurgiques, sidérurgiques, de traitement de surface ou la chimie industrielle dispersent certains polluants, notamment en l'espèce des métaux lourds.

On peut citer le cadmium, qui est toxique dès l'ingestion quotidienne de plus d'un milligramme de ce métal sous forme d'ions dispersés dans l'eau.

De même le plomb est toxique dès une teneur de 300 mg/l dans le sang.

- On trouve aussi le mercure sous forme brute ou sous forme de sels et il est préconisé une dose inférieure à $1\mu\text{g/l}$ dans l'eau de consommation, ce qui est un seuil difficile à atteindre.

Les dérivés du chrome sont générés en grandes quantités par l'industrie et l'accumulation au niveau des poumons notamment conduit à des troubles graves de la santé.

- 20 On peut aussi citer l'étain, l'aluminium, le vanadium, le molybdène.

D'autres éléments polluent également les eaux avec des effets néfastes et l'on peut retenir les anions tels que les phosphates, les chlorures, les sulfates ou les

nitrate. Ces éléments peuvent présenter des effets cancérogènes et surtout perturbent l'environnement par prolifération de certains organismes végétaux indésirables, corrosion, modification du goût.

Il existe de nombreux procédés pour lutter contre ces pollutions spécifiques. On connaît les précipitations chimiques, la réduction, l'osmose inverse ou l'électrolyse.

Il existe aussi une technique bien connue consistant en un passage des fluides à traiter sur des résines échangeuses d'ions.

Ces résines autorisent les échanges de cations ou d'anions. Ces résines sont constituées de perles d'un matériau inerte servant de support tel que du polystyrène réticulé, transformées chimiquement pour obtenir les groupements chimiques souhaités.

Un inconvénient de telles résines est la nécessité de les régénérer en produisant des saumures qu'il faut à leur tour traiter par précipitation par exemple.

De plus, le plus gros inconvénient est leur manque de sélectivité qui les conduit à retirer aussi le potassium, le calcium, le magnésium et le sodium indispensables à l'eau de consommation.

La production doit aussi être réalisée en grandes quantités pour diminuer le prix de fabrication.

Il existe aussi des résines susceptibles de ne retenir que les métaux lourds précités sans retenir le potassium, le calcium, le magnésium et/ou le sodium mais les fonctions greffées sont des thioalcools qui sont toxiques et donc prohibées dans le domaine alimentaire.

De plus, les ions ainsi récupérés sont très stables et la régénération des résines est difficile.

La présente invention propose un procédé permettant de réaliser un vecteur de molécules sous forme d'un polymère ne nécessitant pas de support inerte,

piégeant les métaux lourds sans retenir le potassium, le calcium, le magnésium et/ou le sodium.

L'invention couvre aussi le vecteur ainsi réalisé.

On connaît des techniques notamment décrites dans la demande de brevet
5 PCT/FR99/00103 permettant d'obtenir des composés ayant une forte capacité de rétention des ions métalliques et de leur anions présents dans les milieux aqueux.

On recourt pour cela à des diamines que l'on polymérise en présence d'un agent réticulant.

10 Les polyamines sont la poly(L-ornithine-R), la poly(putrécine-R), la poly(cadavérine-R), la poly(L-carnosine-R), la poly(spermidine-R) ou la poly(spermine-R) ou encore un mélange de celles-ci. -R représente l'agent polymérisant réduit au borohydrure de sodium.

Les agents de réticulation utilisés sont choisis parmi le formaldéhyde, le glyoxal,
15 le malondialdéhyde bien que d'un prix de revient très élevé, ou le glutaraldéhyde. Un autre agent est le 1,1,3,3-tétraméthoxypropane.

On obtient de mauvais rendements de polymérisation.

Le procédé de polymérisation utilisé consiste en une dissolution de la diamine dans une solution basique, au-delà de pH 8,0.

20 La réduction des doubles liaisons est obtenue également par une solution de borohydrure de sodium, suivie d'une série de dialyses.

On obtient ainsi un rendement de polymérisation suivant :

poly(putrécine-G) > poly(cadavérine-G) > poly(L-ornithine-G) > poly(spermidine-G) > poly(L-carnosine-G). -G représente le glutaraldéhyde réduit au borohydrure
25 de sodium.

Le problème soulevé par ces polymères lorsqu'ils sont utilisés pour le traitement de fluides est la nécessité de travailler en milieu fortement alcalin au-delà de pH

8,0. La poly(putrécine-G), la poly(L-carnosine-G) ne peuvent être polymérisées à des pH inférieur à 8,0

Si l'on doit traiter de l'eau en très grandes quantités, il n'est pas concevable de porter cette eau à de tels pH pour retirer les ions de métaux lourds et de la neutraliser ensuite pour la rendre consommable.

Dans certains autres domaines notamment l'agroalimentaire, le fait de porter les denrées à de tels taux de pH est impossible car il se produit une dégradation et une dénaturation irréversible de ces denrées même si ensuite on procède à une neutralisation.

De tels polymères sont également très intéressants car il est possible de générer des polymères tridimensionnels. Ainsi, il est possible de se passer de supports en ayant une surface d'échange maximale et une forte augmentation de la capacité de rétention finale.

On connaît aussi la L-lysine qui a été utilisée et polymérisée sous toutes ses formes mais elle reste une molécule dont le polymère est d'un prix de revient très élevé, incompatible avec les contraintes industrielles. Cette diamine reste un produit de laboratoire ou de travail en très faible quantité.

La présente invention vise donc à déterminer un procédé permettant de générer des polymères, bi ou mieux tridimensionnels, à partir d'une diamine mais qui travaillent à pH neutre ou proche de cette valeur de 7,0 et qui soit d'un prix de revient compatible avec les besoins industriels.

Les avantages nombreux du produit selon la présente invention seront révélés à la lecture de la description qui va suivre.

Ce procédé est maintenant décrit en détail suivant un mode de réalisation particulier, non limitatif.

Le procédé consiste à recourir à une diamine la L-ornithine et à la polymériser en présence d'un composé de la famille des dialdéhydes, plus particulièrement le glutaraldéhyde pour obtenir une homopolyamine, la poly(L-ornithine-G).

On constate de façon surprenante que le polymère réalisé dans ces conditions donne des résultats bien meilleurs qu'avec d'autres diamines, certaines ne polymérisant même pas lorsqu'elles sont utilisées seules.

De plus, il est possible de réaliser un homopolymère linéaire mais aussi en 3D
5 moyennant une réticulant pour former ainsi un réseau.

Les tests comparatifs sont effectués en choisissant comme meilleure diamine concurrente la D ou L-citrulline.

Ceci permet ainsi de montrer les activités très supérieures de l'homopolyamine ainsi réalisée, cette sélection étant nouvelle et particulièrement inventive, plus
10 particulièrement sous sa forme tridimensionnelle dans sa fonction de captage d'ions.

Cette diamine D ou L-citrulline est a priori moins efficace car elle dispose d'un groupement en CONH_2 qui diminue la disponibilité pour la polymérisation du groupement NH_2 , ce qui est vérifié par les résultats qui seront mentionnés.

15 Le procédé de réalisation de l'homopolyamine L-ornithine-G selon la présente invention consiste à mélanger :

- la L-ornithine par exemple 10g dans 25 ml d'eau avec ajustement à un pH compris entre 6,5 et 7,5, plus particulièrement 7,0.

$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$,

20 - du glutaraldéhyde, 20 ml à 50%.

$\text{OHC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COH}$.

La réaction qui se produit est une réaction de polycondensation avec formation d'imines.

On obtient un polymère linéaire qui peut être utilisé moyennant le passage à
25 travers un système de dialyse qui laisse une telle application au stade du laboratoire. En effet, en milieu industriel, l'utilisation de dispositifs de dialyse conduirait à des coûts très élevés.

Il faut greffer le polymère linéaire sur un support pour permettre une manipulation adaptée. Un tel support peut être du polystyrène activé ou du polystyrène chlorosulfoné.

Afin d'obtenir directement un polymère en 3D, selon le procédé de la présente invention, on assure une réticulation de ce polymère en ajoutant au milieu un réticulant tel du polyéthylène imine. L'ajout est effectué dans des proportions de ...% du polymère, dans le cas présent, 1 ml pour 10 g d'ornithine.

Le polymère obtenu se présente bien sous la forme d'un polymère tridimensionnel.

10 Pour réaliser des perles de l'homopolymère obtenu et le rendre encore plus aisément manipulable, on l'introduit dans un milieu organique hydrophobe pour obtenir un effet biphasique. De plus, avantageusement ce milieu est chauffé pour diminuer encore le temps de la polymérisation de l'homopolymère qui devient quasi instantanée.

15 Pour collecter les perles ainsi formées, on les retient tout simplement mécaniquement sur un filtre puis on les sèche sous ventilation chauffante pour éliminer l'eau d'une part et pour finaliser la réticulation d'autre part.

Ces billes sont ensuite dégraissées puis traitées au moins une fois à la soude par exemple dans 200 ml de soude à 1M à 80°C pendant deux heures.

20 Cette étape permet de retirer les proton sinon il se produirait une formation d'hydrogène et un éclatement mécanique des perles, les rendant impropres à une manipulation aisée.

Cette étape peut être renouvelée au moins un fois.

On peut ainsi éviter de consommer inutilement du borohydrure de sodium puisque
25 les perles sont ensuite placées dans une solution de soude à 1M en présence de 1g/l de borohydrure de sodium pour réduire les doubles liaisons des imines formées.

7

Les perles obtenues sont rincées sur eau et sur acide chlorhydrique à 0,001M pour neutraliser les éventuelles traces alcalines puis rincées abondamment sur eau.

On obtient alors des perles d'homopolymère L-ornithine-G susceptibles de
5 retenir les ions lourds avec une forte efficacité.

Le tableau suivant montre cette forte rétention des métaux lourds sans pour autant retenir les potassium, sodium, magnésium et calcium.

| METAL | % | Avant passage mg/l | Après passage mg/l |
|-------|----|-----------------------|-----------------------|
| Al | 73 | 0,51 | 0,14 |
| Cd | 57 | 3,50 | 1,50 |
| Co | 65 | 1,30 | 0,33 |
| Cr | 91 | 0,30 | 0,03 |
| Cu | 80 | 0,53 | 0,13 |
| Fe | 30 | 0,64 | 0,38 |
| Mn | - | < 0,01 | < 0,01 |
| Ni | 66 | 1,80 | 0,61 |
| Pb | 51 | 3,90 | 1,90 |
| Zn | 65 | 1,60 | 0,55 |
| Ca | 3 | 29,4 | 29,00 |
| K | 3 | 136,90 | 132,80 |
| Mg | 7 | 13,60 | 12,60 |
| Na | 0 | 188,30 | 197,8 |

10 Ces résultats sont obtenus à partir d'une solution avec un mélange d'ions et avec une filtration sur perles obtenues selon le procédé de la présente invention, avec

les proportions de 20 ml de perles, 5 litres de tampon phosphate à pH = 7,30 et à 2 l/h. Les résultats correspondent aux minima à obtenir car les perles utilisées relevaient des premières fabrications. Néanmoins, un tel test, appliqué à un large spectre d'ions permet de montrer l'efficacité de ce polymère.

- 5 Des tests ont été poursuivis avec des perles de qualité supérieure sur la base des considérations suivantes :

Un échantillon d'eau industrielle chargée présente un pH de 3,0 ajusté ensuite à pH 7,0 moyennant 3,5 ml de NaOH à 4M pour 9,5 l d'échantillon. Le pH peut varier de 6,5 à 7,5.

- 10 Une solution d'arsenic est ajoutée.

1 litre de l'échantillon est prélevé en sorte de déterminer les quantités initiales de métaux lourds.

Un passage à travers les perles obtenues par le procédé selon la présente invention permet d'obtenir de l'eau qui est analysée également.

- 15 Le système de filtration comprend un filtre à particules à seuil de coupure de 5 μ m et 600 ml de résine. La hauteur du lit de résine est de 14,5 cm.

Le système est lavé avec 5 l d'HCl à 4% puis avec 5 l d'eau déminéralisée.

Les perles sont conditionnées avec 3 litres de tampon phosphate 2M à pH 7,5.

Le tampon est retiré au moyen de 5 l d'eau déminéralisée.

- 20 La vitesse de passage des solutions est de 10 l/h y compris l'échantillon d'eau à analyser.

Le fait d'indiquer "<" à une valeur indique l'impossibilité d'aller au-delà du seuil de détection de ce métal par l'appareil de mesure utilisé.

Les résultats sont indiqués ci-dessous dans le tableau suivant.

| Métaux | Concentration en ppb Avant passage | Concentration en ppb Après passage |
|--------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Fe | 766 | < 10 |
| Pb | 37 | < 2 |
| Cr | 202 | < 2 |
| Ni | 77 | < 5 |
| Cd | 56 | 2,7 |
| Al | 818 | < 10 |
| As | 93,3 | < 5 |

De ce fait, on constate que les valeurs obtenues sont très inférieures aux normes imposées.

- 5 Les ions calcium, magnésium, potassium et sodium sont également conservés dans les mêmes proportions que précédemment.

L'homopolyamine obtenue par le procédé selon la présente invention est également testée du point de vue de la toxicité et des tests de base ont montré une non toxicité.

- 10 Ces tests consistent à administrer à des rats mâles des solutions de poly(L-ornithine-G) à 1 mg/ml à la dose létale de trois fois 2 ml.

On ne constate pas de baisse de poids significative.

De même, on effectue des tests de tolérance à la toxicité chronique en faisant subir à de jeunes rats une injection quotidienne à une dose inférieure à la dose létale.

- 15 L'évolution du poids de ces rats est constante sans écart significatif avec une courbe pondérale de rats témoins.

Si l'on compare avec d'autres amines seules, on constate que la L-arginine, l'urée, la créatine dans les mêmes conditions ne polymérisent pas en présence de glutaraldéhyde.

Il n'y a pas de formation d'imines par réaction de condensation.

- 5 Si l'on compare avec la D, L-citrulline, on constate que lors de la polymérisation, le rendement est beaucoup moins élevé, ce qui rend la D, L-citrulline beaucoup moins apte à une utilisation en milieu industriel.

Dans un test comparatif, on dispose de 100 mg de L-ornithine et de 100 mg de D, L-citrulline que l'on place en présence de 3 ml d'acétate 3M, 1 ml d'eau et 3 ml
10 de glutaraldéhyde à 5%.

Les valeurs du poids de polymères, atteintes après lyophilisation sont respectivement de 23,2 mg de poly(ornithine-G) et de 7,2 mg de poly(citrulline-G).

Le traitement d'eau au moyen de ces perles de poly(L-ornithine-G) permet
15 d'obtenir des eaux de grande qualité. Ces perles trouvent une application particulière dans le piégeage des métaux lourds dans l'eau douce de consommation ou dans les milieux aqueux alimentaires (par exemple en retirant le fer dans les jus de fruit sans dénaturation, ou encore pour l'eau entrant dans la production de composés).

- 20 Toute la description comporte des essais avec la L-ornithine qui donne après polymérisation au glutaraldéhyde la poly(L-ornithine-G) car le monomère est aisément disponible dans le commerce mais il est tout à fait possible de réaliser les mêmes opérations avec la D-ornithine pour obtenir la poly(D-ornithine-G).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau, capable de piéger les ions lourds, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- diluer de l'ornithine, $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, dans l'eau,
- 5 - ajuster le pH à une valeur comprise entre 6,5 et 7,5.
- ajouter du glutaraldéhyde, $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COH}$, et
- attendre la réaction de polycondensation et la formation d'imines, et
- récupérer la poly(ornithine-G) obtenue.

2. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le
10 domaine du traitement de l'eau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ornithine utilisée est la forme L-ornithine conduisant à la formation de la poly(L-ornithine-G)

3. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce
15 que le polymère linéaire obtenu est greffé sur un support solide.

4. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polymère linéaire obtenu est greffé sur des billes de polystyrène activé ou du polystyrène chlorosulfoné.

20 5. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on ajoute un réticulant pour obtenir un réseau de poly(L-ornithine-G) en 3D.

6. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau selon la revendication 5, caractérisé en ce que le
25 réticulant est le polyéthylène imine.

7. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on disperse l'homopolymère obtenu dans un milieu organique hydrophobe pour obtenir un effet biphasique pour réaliser des perles de poly(L-ornithine-G).

5 8. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau selon la revendication 7, caractérisé en ce que, pour collecter les perles ainsi formées, on les retient mécaniquement sur un filtre puis on les sèche sous ventilation chauffante.

9. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le
10 domaine du traitement de l'eau selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que l'on procède à un chauffage du milieu organique hydrophobe utilisé.

10. Procédé de fabrication d'un vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de l'eau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour réduire les doubles liaisons des imines.
15 et obtenir des amines, on procède aux opérations suivantes :

- dégraissage du polymère obtenu en sortie de réaction de condensation,
- traitement au moins une fois à la soude, et
- mise en présence de ce polymère en présence de borohydrure de sodium.

11. Vecteur de molécules applicable dans le domaine du traitement de
20 l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend de la poly(ornithine-G) obtenue par le procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, sous forme linéaire greffée sur support ou sous forme réticulée, en un réseau tridimensionnel.

12. Utilisation du vecteur de la revendication 11, obtenu suivant le procédé
25 de l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il est utilisé pour la récupération d'ions de métaux lourds dans des liquides ayant un pH compris entre 6,5 et 7,5, plus particulièrement 7,0.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCOR 03/50203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G73/02 C02F1/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | FR 2 773 808 A (SAGEBO) 23 July 1999 (1999-07-23) cited in the application claims 1,6-12 | 1,2,5, 7-12 |
| A | US 3 821 126 A (OHTA S ET AL) 28 June 1974 (1974-06-28) claims 1-11 | 1-12 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2004

Date of mailing of the international search report

04/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/50203

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 2773808 | A | 23-07-1999 | FR 2773808 A1 | 23-07-1999 |
| | | | EP 1049736 A1 | 08-11-2000 |
| | | | WO 9936460 A1 | 22-07-1999 |
| US 3821126 | A | 28-06-1974 | JP 49048668 B | 23-12-1974 |
| | | | DE 2230593 A1 | 28-12-1972 |
| | | | FR 2144277 A5 | 09-02-1973 |
| | | | GB 1371825 A | 30-10-1974 |
| | | | IT 959199 B | 10-11-1973 |
| | | | NL 7208786 A | 28-12-1972 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la recherche internationale No

PCT/R 03/50203

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08G73/02 C02F1/62

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | FR 2 773 808 A (SAGEBO) 23 juillet 1999 (1999-07-23) cité dans la demande revendications 1,6-12 | 1,2,5, 7-12 |
| A | US 3 821 126 A (OHTA S ET AL) 28 juin 1974 (1974-06-28) revendications 1-11 | 1-12 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glanddier, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. [REDACTED] Internationale No
PCT/FR 03/50203

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------|------------------------|
| FR 2773808 | A | 23-07-1999 | FR | 2773808 A1 | 23-07-1999 |
| | | | EP | 1049736 A1 | 08-11-2000 |
| | | | WO | 9936460 A1 | 22-07-1999 |
| US 3821126 | A | 28-06-1974 | JP | 49048668 B | 23-12-1974 |
| | | | DE | 2230593 A1 | 28-12-1972 |
| | | | FR | 2144277 A5 | 09-02-1973 |
| | | | GB | 1371825 A | 30-10-1974 |
| | | | IT | 959199 B | 10-11-1973 |
| | | | NL | 7208786 A | 28-12-1972 |

| | | |
|------------------|---|---|
| VIII-3-1 | Déclaration : Droit de revendiquer la priorité Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure indiquée ci-dessous si le déposant n'est pas celui qui a déposé la demande antérieure ou si son nom a changé depuis le dépôt de la demande antérieure (règles 4.17.iii) et 51bis.1.a)iii)) : Nom : | concernant la présente demande internationale GEFFARD, Philippe a le droit de revendiquer la priorité de la demande antérieure n° 02 16630 en vertu : |
| VIII-3-1 (i) | | du fait que le déposant est l'inventeur de ce pour quoi une protection a été demandée dans la demande antérieure |
| VIII-3-1 (ix) | La présente déclaration est faite aux fins | de toutes les désignations |